### OPTICAL RECORDING MEDIUM

Publication number: JP6171236 Publication date: 1994-06-21

Inventor:

HARIGAI MASATO; IDE YUKIO; NONOYAMA OSAMU;

KAGEYAMA YOSHIYUKI; IWASAKI HIROKO

Applicant:

RICOH KK

Classification:

- international:

B41M5/26; G11B7/24; G11B7/243; B41M5/26;

G11B7/24; (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/24

- european:

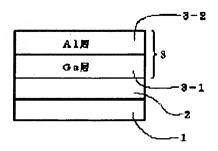
Application number: JP19920337193 19921217

Priority number(s): JP19920337193 19921217; JP19920265919 19921005

Report a data error here

### Abstract of JP6171236

PURPOSE: To obtain an optical recording medium having high reliability by utilizing the reflectivity difference due to thermal diffusion between AI or Au and Ge in a write-once optical recording medium recordable only once by providing a recording layer consisting of an Al- or Au-layer and a Ge-layer. CONSTITUTION: A write-once optical recording medium is constituted so as to be recordable only once. For example, a recording layer 3 is laminated on the upper surface of a substrate 1 through a heatresistance protective layer 2. In this case, the recording layer 3 is formed from an Al- or Aulayer 3-2 and a Ge-layer 3-1. The Ge-layer 3-1 is arranged on the side of the substrate 1 and the Al- or Au-layer 3-2 is arranged on the upper surface of the Ge-layer 3-1. Further, a Ge or Al oxide layer is not allowed to be present between the Ge-layer 3-1 and the Alayer 3-2. At the time of recording, Al or Au and Ge is mutually thermally diffused to generate large reflectivity difference to enable writing.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A) (11)特許出願公開番号

# 特開平6-171236

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

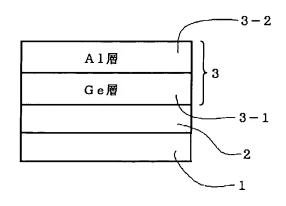
(51) Int.Cl. <sup>5</sup> B 4 1 M 5/26	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26 G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
0110 1/21	5 2 1 C	7215 – 5D		
	021 0	8305-2H	B 4 1 M	5/26 Y
· .			:	審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)
(21)出願番号	特顧平4-337193	<del>-</del> .	(71)出願人	000006747
				株式会社リコー
(22)出願日	平成4年(1992)12月	17日		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
			(72)発明者	針谷 眞人
(31)優先権主張番号	特願平4-265919			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(32)優先日	平4 (1992)10月5日			会社リコー内
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	井手 由紀雄
				東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
				会社リコー内
			(72)発明者	野々山 治
				東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
				会社リコー内
			(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)
	_			最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 光記録媒体

## (57)【要約】

【目的】 信頼性の高い追記形の光記録材料を提供する こと。

【構成】 基板1上にA1層3-1とGe層3-2とか らなる記録層3を有することを特徴とする光記録媒体。



【特許請求の範囲】

1 .

【請求項1】 A1層又はAu層とGe層とからなる記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

1

【請求項2】 基板側にGe層が存在し、そのGe層の 上にA1層又はAu層が存在することを特徴とする請求 項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 Ge層とA1層との間にGeまたはA1の酸化物層が存在しないことを特徴とする請求項1または請求項2記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、書き込み可能な光記録 媒体例えばCDに関する。

[0002]

【従来の技術】現在記録可能なCDとしては有機物質である色素を記録材料として用いたものが市販されている。しかし、この材料は光による劣化を起したり、再生光の波長によって反射率の変化が大きいという問題があった。

【0003】一方無機材料を記録材料として用いる場合 20 は、70%以上の高反射率を得るために金属を記録材料として用いる必要があり、この金属材料の融点が高いので記録感度が低いという欠点がある。

【0004】現在知られている光ディスクを分類すると、オーディオコンパクトディスクに代表される再生専用形、一回記録が可能な追記形、光磁気効果および相転移を利用した書き換え可能形のものが存在する。

【0005】一回記録形の材料である無機材料はTe系を代表とした穴明け形と相変化形のものがある。穴明け形はTe C、Te Se 等であり、相変化形はTe O2 が 30 典型である。

【0006】一方、有機材料ではポリメチン系、環状アザアヌレン系等の色素が利用される。

【0007】しかし、無機材料の穴明け型に用いられるTeは耐湿性に問題があり、相変化型のTeO₂型は反射率の点で従来のCDとの互換性がないのが問題である。

【0008】一方、有機材料は耐光性が充分でない。 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の 40 上記問題点を解決し、信頼性の高い追記形の光記録材料 を提供しようとするものである。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため の本発明の構成は特許請求の範囲に記載のとおりの光記 録媒体である。

【0011】すなわち、A1とGeの2層構造の記録層 録が実現さるとし、これに電磁波、特に、半導体レーザーを照射する 合はA1層のことによりA1とGeの間に相互拡散を起させ、A1と 入射側にAGeの偏析を生じさせて大きな反射率変化を起させる光 50 それがある。

記録媒体である。

【0012】記録のために照射されるLD光を効率的に 利用するためには記録媒体の基板側にGe層を配置する のがよい。

2

【0013】この様にして得られた記録膜は基板側からの反射率をみると、波長830nmに対して初期状態では10%の反射率であったものが、熱によるA1又はAuとGeの相互拡散による偏析の結果、70%台の反射率に上昇する。

10 【0014】従って従来のCD-ROMに近い反射率変化を有すると同時にAI系のためTe系に比較して耐候性が向上する。従って本発明の材料系においては、従来のCD-ROMと互換が可能な追記形記録媒体を提供することが可能となる。又、基板側にAI又はAuを、そしてその上にGeを配置する記録媒体においてもこの2層の膜厚を制御すれば、比較的高感度な記録媒体を提供することが可能である。

【0015】このように本発明の基体はGe層とAl層 又はAu2層が記録層であり、記録時にこの2層間での Al又はAuとGeの拡散・偏析により光学定数の変化 を得ることである。これにより極めて大きな反射率を獲 得することが可能となる。又、Al系又はAu系のため 耐候性もTe系や有機系に比較して良好である。

【0016】本発明は追記形光記録材料に関するものであり、その特徴とするところはGe層とA1層又はAuの2層を記録層とするものであり、記録に際して電磁波、特には半導体レーザを照射することにより、A1層又はAuとGeの相互拡散を起させ、これによりA1又はAuとGeの偏析が生じて、光学定数の変化が起ることを利用するものである。この時入射する半導体レーザー光を効率的に利用するためには記録媒体の基板側にGe層を配置するのが好ましい。またA1層はGe層に直接接していることが必要である。すなわちA1層とGe層の間に酸化物、例えば酸化ゲルマニウムや酸化アルミニウム層等が存在するとA1とGeの相互拡散が阻害され記録感度が低下する場合があるからである。

【0017】この記録層の機能を具体的に説明する。レーザーの照射により記録層即ちGe層上のスポット部の温度が上昇するとGe層とAI層のGeとAIが相互に熱拡散し、記録前のGe層部分に比較し、スポット部はAlリッチになる(Ge及びAlの膜厚によってはそのスポット部がGeからAlのみになる場合がある。これはGeが蒸発してなくなっているのではなく拡散によることがオージエ電子分光法から確認されている)。従って反射率が上昇することになる。いわゆるロウ→ハイ記録が実現される。もちろんハイ→ロウ記録を行いたい場合はAl層とGe層をいれかえればよい。但しレーザー入射側にAl層が設置されるため記録感度が低下するお

3

【0018】本発明の記録媒体の構成を図1に示す基板1としては通常ガラス、セラミックスあるいは樹脂であるが、樹脂基板が成型性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーポネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリプレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーポネート樹脂、アクリル系が好ましい。又、基板の形状としてはディスク状、カード状、あるいはシート状であってもよい。

【0019】耐熱性保護層2の材料としては、SiO、SiO2、ZnO、SnO2、Al2O3、TiO2、In2O3、MgO、ZrO2等の金属酸化物、Si3N4、AlN、TiN、BN、ZrNなどの窒化物、ZnS、In2S3、TaS4等の硫化物、SiC、TaC、B4C、WC、TiC、ZrCなどの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物があげられる。又、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。このような耐熱性保護層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレ 20ーティング法、電子ピーム蒸着法等によって形成できる。

【0020】耐熱性保護層の膜厚としては200~5000人、好適には500~3000人とするのがよい。200人より轉くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000人よりも厚くなると、感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。又、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

【0021】又、記録層3としてのGe層3-1並びに\*

\*A1層3-2は真空蒸着法、スパッタリング法等により 形成できる。この時のGe層の膜厚としては50Åから 1000Åがより好ましくは150Åから500Åがよ い。又A1の膜厚は50Åから1500Åの間がよく、 好ましくは100Åから500Åの間がよい。

【0022】記録、再生に用いる電磁液としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等、数種のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーが最適10である。

[0023]

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明 する。ただし、この実施例は本発明をなんら制限するも のではない。

【0024】実施例1

ピッチ1.  $6\mu$ m、深さ700Åの溝付き、厚さ1. 2mm、直径86mm $\phi$ のポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により耐熱保護層としてZnS-SiO2膜を2000Å、記録層としてGe膜を250Å、Al膜を300Å順次積層し、評価用光デイスクを作製した。又このディスクの反射率を測定するため30mm×30mm×1mmのガラス基板を取りつけた。

【0025】成膜後のガラス基板の分光反射率を測定し、さらにこれを300℃、30分で熱処理した後の分光反射率を測定した。その値を表1に示す。反射率はガラス基板側から測定した。

[0026]

【表1】

分光 特性

		分	光 5	支 射	率	(%)			
試料	500nm	600nm	650nm	700nm	750nm	800nm	850nm		
熱処理前	3 2	2 6	2 2	1 6	1 1	8	6		
熱処理後	78	78	77	75·	7 4	7 1	7 1		

【0027】表1からわかる様に本記録膜を熱処理することより大きく反射率が増加することがわかる。又、本試料をオージエ電子分光法により厚さ方向にA1とGe 40の濃度プロフィルを求めてみると熱処理前は基板側でGe、自由表面側でA1であったものが熱処理することにより基板側でA1リッチになっており、A1とGeが相互拡散していることがわかった。

【0028】次に線速1.3m/sのもとで波長830nmの半導体レーザーを用いて680KHzの信号を記録した。この時のディスク面のレーザーパワーは10mWとした。

【0029】そしてこの記録信号をオーディオコンパクトディスク用の評価装置で評価したところC/Nとして 50

5 3 d B の値を得た。

【0030】実施例2

実施例1と同様な手続きにより記録媒体を製作した。耐熱保護層の2nS-SiO₂は2000Å、そして記録層のGe層は250Å、Al層は150Åとした。又この時の媒体の反射率を測定するため30mm×30mm×1mmのガラス基板を取りつけておいた。そして製膜後、このガラス基板の分光反射率を測定し、さらに300℃で30分間熱処理した後の分光反射率も測定した。その結果を表2に示す。

[0031]

【表2】

分光特性

		分	光 5	<b>克</b> 射	率	(%)	
試料	550nm	600nm	650nm	700nm	750nm	800nm	850nm
熱処理前	26%	20%	16%	12%	10%	10%	10%
熱処理後	69%	70%	72%	72%	70%	67%	65%

【0032】表2からわかる様に本記録膜を熱処理する 施例1と同様に線速1.3m/sのもとで波長830n mの半導体レーザーを用いて680KH2の信号を記録 した。この時のレーザーパワーはディスク面で10mW とした。そしてこの記録信号のC/Nをオーディオコン パクトディスク用の評価装置で評価したところ50dB の値を得た。

【0033】 実施例3

実施例1,2と同様な手続きにより記録媒体を製作し\*

\*た。耐熱保護層のZnS、SiO₂の厚みは2000 ことより反射率が大きく増加することがわかる。次に実 10 人、記録層のGe層は250人、A1層は500人とし た。又この時の記録媒体の反射率を測定するために30 mm×30mm×1mmのガラス基板を取りつけておい た。そして製膜後このガラス基板の分光反射率を測定 し、さらに350℃で30分間熱処理した後の分光反射 率も測定した。その結果を表3に示す。

[0034]

【表3】

分 光 特 性

		分	光 5	ヹ.射	搴	(%)	
試料	550am	600nm	650nm	700nm	750am	800nm	850 nm
熱処理前	26%	20%	16%	10%	8%	9 %	10%
熱処理後	83%	82%	82%	82%	80%	77%	77%

【0035】表3から明らかな様に本発明による記録膜 は熱処理により反射率が大きく増加することがわかる。 この反射率の増大は熱処理することにより、A1とGe ージエ電子分光法から確認された。

【0036】次に実施例1,2と同様に線速1.3m/ sのもとで波長830nmの半導体レーザーを用いて6 80 KH z の信号を記録した。その時のレーザーパワー はディスク面で10mWとした。そしてこの記録信号の※ ※C/Nをオーディオコンパクトディスク用の評価装置で 評価したところ53dBの値を得た。

【0037】実施例4

が相互拡散を行い、基板側でAlリッチになることがオ 30 実施例1,2,3と同様な方法で記録層をGe層250 A、Au層250A、耐熱保護層としてSiO2:20 00Åを設けた記録媒体を作製した。この膜の分光特性 を表4に示す。

[0038]

【表4】

分 光 特 性

試料	-	分	光 5	支 射	卒	(%)	
	550nm	600nm	650nm	700nm	750nm	800nm	850nm
熱処理前	3 4 %	2 4 %	18%	13%	7 %	5 %	5 %
熱処理後	3 7%	65%	66%	70%	75%	79%	80%

【0039】この結果から本発明における記録膜は熱処 理により反射率が大いに増加することがわかる。オージ エ電子分光法によれば、A1-Ge系と同様なAuとG eの相互拡散が起っていることが確認された。次に線速 1. 3m/sのもとで波長830nmの半導体レーザを 用いて680kHzの信号を記録した。その時のパワー は10mWとし、そのC/Nを評価したところ51dB 50 の値を得た。

【0040】以上実施例1,2,3,4から明らかな様 に本発明によるGeとA1又はAuを記録層とした光記 録媒体は書き込みが可能なコンパクトディスク用として 十分に使用が可能である。

[0041]

【発明の効果】本発明の光記録媒体はその記録層がA1

8

層又はAu層とGe層の2層からなることを特徴とするものであり、記録時にAl又はAuとGeが相互に熱拡散することにより、大きな反射率差を起させることができ、書き込みが可能なコンパクトデイスクを提供することができる。

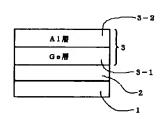
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の一例を示す断面の模式図

である。 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 耐熱保護層
- 3 記錄層
- 3-1 Ge層
- 3-2 A1層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 影山 喜之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

(72)発明者 岩崎 博子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内